



## CONVERSION TERMOQUIMICA DE UN PRECURSOR RENOVABLE EN CARBON ACTIVADO

M.C. Basso, A.L. Cukierman

Programa de Investigación y Desarrollo de Fuentes Alternativas de Materias Primas y Energía - PINMATE - Departamento de Industrias. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. Intendente Güiraldes 2620. Ciudad Universitaria. (C1428BGA) Buenos Aires, Argentina. Teléfono: 54-11-45763383. Fax: 54-11-45763366. E-mail: [analea@di.fcen.uba.ar](mailto:analea@di.fcen.uba.ar)

### RESUMEN:

Se preparó carbón activado a partir de un biorecurso ampliamente disponible, *Arundo donax*, mediante el proceso de activación química con ácido fosfórico. Se examinaron comparativamente las características químicas y texturales – morfológicas del precursor y el carbón activado resultante, y se llevaron a cabo análisis termogravimétricos para el precursor virgen e impregnado. Se encontró que el ácido fosfórico promueve transformaciones químicas y texturales en el precursor que conducen al desarrollo de la porosidad. El carbón activado exhibió un área específica de 1116 m<sup>2</sup>/g y un volumen total de poros de 0.9 cm<sup>3</sup>/g. Asimismo, su contenido de fósforo residual resultó bajo (0.3 %). Por otra parte, la morfología del carbón es similar a la del precursor, probablemente como consecuencia del efecto atenuante del ácido fosfórico sobre la degradación del precursor impregnado a altas temperaturas. Los resultados alcanzados indican que es posible la conversión termoquímica de *Arundo donax* en carbón activado de buena calidad.

**Palabras clave:** recurso lignocelulósico; activación química; ácido fosfórico; carbón activado; porosidad.

### INTRODUCCION

Los carbones activados son materiales que se caracterizan por poseer una estructura porosa altamente desarrollada, que les confiere su reconocida capacidad adsorptiva (Patrick, 1995). En los últimos años, el nivel internacional de demanda de carbones activados se ha incrementado notablemente debido a la mayor diversidad de aplicaciones tanto en fase gaseosa como líquida, su relativo bajo costo y, en especial, por su creciente empleo en cuestiones vinculadas con la protección del medio ambiente (Rodríguez Reinoso, 2002).

La naturaleza inherente del precursor o materia prima, como también el procedimiento y condiciones utilizados en la síntesis de los carbones activados, influyen en forma decisiva sobre las propiedades fisicoquímicas y texturales del producto resultante. Estas últimas, a su vez, determinan su performance como adsorbentes en procesos específicos (Toles et al., 1999). Recientemente, la obtención de carbones activados a partir de subproductos agroindustriales o residuos agrícolas ha recibido particular atención, dado su carácter renovable, abundancia y costo reducido. En este sentido, se ha abordado su preparación a partir de bagazo de caña y residuos agrícolas de caña de azúcar (Blanco Castro et al., 2000), carozos de cereza, de damasco, semillas de uva y cáscaras de nueces (Toles et al., 1999; Bansode et al., 2003). Sin embargo, el uso de algunas especies de rápido crecimiento, pertenecientes al grupo de las plantaciones denominadas genéricamente “energéticas” en virtud de su alto rendimiento en biomasa, constituiría una alternativa interesante que ha sido escasamente investigada con este propósito.

*Arundo donax* L., una planta perenne perteneciente a la familia de las *Gramíneas*, ha sido seleccionada como una de las principales especies herbáceas que mejor satisface la demanda de altos rendimientos en biomasa (Lewandowski et al., 2003). Su aprovechamiento con fines no comestibles, en la producción de pulpa, papel o como fuente de energía, despierta especial interés como consecuencia de su escaso requerimiento de agroquímicos, notoria capacidad de adaptación a una gran variedad de suelos y carácter renovable en periodos cortos (Christou, 2001). Sin embargo, hasta el presente, los estudios referidos a su conversión termoquímica en productos de utilidad son restringidos.

El proceso de activación química utilizando ácido fosfórico (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>) como agente activante presenta ciertas ventajas con respecto a aquellos históricamente aplicados, es decir, activación física o con cloruro de zinc (ZnCl<sub>2</sub>). Este involucra una única etapa de tratamiento térmico, requiere temperaturas moderadas, permite la recuperación del ácido y alcanzar mayores rendimientos (Jagtøyen y Derbyshire, 1998).

En este contexto, en el presente trabajo se sintetiza carbón activado a partir de la especie *Arundo donax* mediante el proceso de activación química con H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, bajo condiciones moderadas de operación. Se examinan comparativamente las características químicas y texturales – morfológicas del precursor y del carbón resultante. Asimismo, se analiza el

comportamiento térmico del precursor virgen e impregnado con el objeto de explorar el efecto de la impregnación con  $H_3PO_4$  durante la activación.

## PARTE EXPERIMENTAL

Para la síntesis del carbón activado (CA) se utilizaron, como precursor, cañas de *Arundo donax* (AD) provenientes de una zona agrícola de la provincia de Buenos Aires. El material, libre de hojas y penachos, se secó al aire, molió y tamizó, seleccionándose las fracciones de diámetro de partícula en el rango de 0.5 – 1 mm. Se aplicó el proceso de activación química empleando  $H_3PO_4$  como agente activante. El precursor se impregnó con una solución del ácido de concentración 50 % ( $P_p$ ). Luego, se carbonizó a 500 °C, durante 0.5 horas, bajo flujo de  $N_2$  (0.1 m<sup>3</sup>/h). Finalmente, el producto resultante se lavó exhaustivamente, con el fin de eliminar el agente activante a partir de su estructura. Se alcanzó un rendimiento del 40 %.

La caracterización química del precursor y el carbón activado se realizó mediante análisis próximo y elemental. El primero consiste en la determinación de los contenidos de materiales volátiles, cenizas y carbono fijo, y se llevó a cabo siguiendo normas ASTM (American Society for Testing and Materials). Para el análisis elemental, que involucra la determinación de los porcentajes de carbono, hidrógeno, nitrógeno, azufre y oxígeno de las muestras, se usó un instrumento Carlo Erba EA 1108. Además, se evaluó el contenido de fósforo remanente en el carbón activado mediante un método espectrofotométrico estándar con molibdato de amonio (ASTM D 271 – 58).

Con el propósito de estudiar las características texturales del precursor y el carbón, se determinaron las isotermas de adsorción de  $N_2$ , a –196 °C, utilizando un sortómetro Micromeritics Gemini 2360. Este opera en base al método volumétrico, estableciendo el volumen de gas adsorbido a la temperatura del nitrógeno líquido en función de la presión de equilibrio. Las muestras se desgasaron previamente, durante una noche.

Además, los materiales se examinaron mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) con el objeto de visualizar sus características morfológicas y los cambios estructurales producidos en el precursor por la activación. Se empleó un microscopio Philips XL 30, cuyo funcionamiento se basa en la emisión de electrones producidos por un cátodo de tungsteno a aproximadamente 2500 °C, y la detección de las señales provenientes de su interacción con la muestra.

El efecto de la impregnación con el agente activante sobre el comportamiento térmico del precursor, sin tratar e impregnado con una solución de  $H_3PO_4$  de concentración 50 % ( $P_p$ ), se investigó a través de ensayos termogravimétricos. Estos se llevaron a cabo en una termobalanza Netzsch STA 409 (Netzsch – Gerätebau, Selb/ Bayern, Germany), equipada con un sistema de adquisición de datos que permite registrar la pérdida de peso de la muestra, en función de la temperatura aplicada. Esta se varió desde temperatura ambiente hasta 500 °C, a una velocidad de 10 °C/ min, empleando flujo de  $N_2$  (100 cm<sup>3</sup>/min).

Todas las experiencias se llevaron a cabo por duplicado, como mínimo.

## RESULTADOS Y DISCUSION

En la Tabla 1 se presentan los resultados del análisis próximo y elemental para las muestras de la caña *Arundo* y del carbón activado resultante, junto con el contenido de fósforo de este último.

Muestra	AD	CA
<u>Análisis próximo</u> <sup>a</sup> [%]		
Materiales volátiles	71.3	11.2
Carbono fijo	24.1	80.1
Cenizas	4.6	8.7
<u>Análisis elemental</u> <sup>b</sup> [%]		
Carbono	49.3	83.8
Hidrógeno	6.0	2.8
Nitrógeno	0.3	0.5
Oxígeno <sup>c</sup>	44.4	12.9
<u>Fósforo residual</u> <sup>a</sup> [%]		0.3

<sup>a</sup> Base seca. <sup>b</sup> Base seca, libre de cenizas. <sup>c</sup> Estimado por diferencia.

Tabla 1. Caracterización química de la caña *Arundo donax* (AD) empleada como precursor y del carbón activado sintetizado (CA).

Los resultados de la Tabla 1 indican que la composición próxima y elemental determinadas para la caña *Arundo* se

encuentran comprendidas en el rango de aquellas reseñadas en la literatura para diversos materiales lignocelulósicos (Antal et al., 2000) y son comparables con las publicadas para ejemplares de esta misma especie cultivados en otras regiones geográficas (Lewandowski et al., 2003).

Además, en la Tabla 1 puede notarse que el contenido de volátiles (principalmente óxidos de carbono e hidrocarburos de bajo peso molecular) de CA es considerablemente inferior al de AD, como consecuencia de su liberación durante la etapa de tratamiento térmico del proceso de activación. Por el contrario, los contenidos de cenizas y carbono fijo de CA superan a los de AD, puesto que éstos se incrementan relativamente debido a la reducción de volátiles.

Por otra parte, el porcentaje de carbono elemental de AD (Tabla 1) es menor que el de CA, mientras que los porcentajes de hidrógeno y oxígeno son inferiores en este último, probablemente como consecuencia de su deshidratación y de la liberación de materiales volátiles durante la activación. No se detectó azufre en ninguno de los materiales. El incremento relativo del contenido de nitrógeno para CA podría vincularse con la remoción de volátiles carentes de este elemento durante su síntesis.

La presencia de fósforo en la estructura de los carbones activados es indicio de un desarrollo incompleto de su estructura porosa y resulta perjudicial para sus aplicaciones posteriores, principalmente en fase líquida, dada la posible solubilización de los fosfatos libres o débilmente unidos su superficie (Toles et al., 1999). El contenido de fósforo residual de la muestra CA (Tabla 1) es reducido, similar a los informados por Solum et al. (1995) para carbones activados preparados a partir de madera empleando  $H_3PO_4$  como agente activante (entre 0.2 y 0.9 %), e inferior a los consignados por otros investigadores (Toles et al., 1997; Daifullah y Girgis, 2003) usando cáscaras y carozos como precursor y  $H_3PO_4$  (hasta 3%).

La Figura 1 ilustra comparativamente las curvas termogravimétricas para la degradación del precursor virgen e impregnado con  $H_3PO_4$ . Estas muestran la variación de la fracción másica instantánea,  $W$ , con la temperatura,  $T$ .

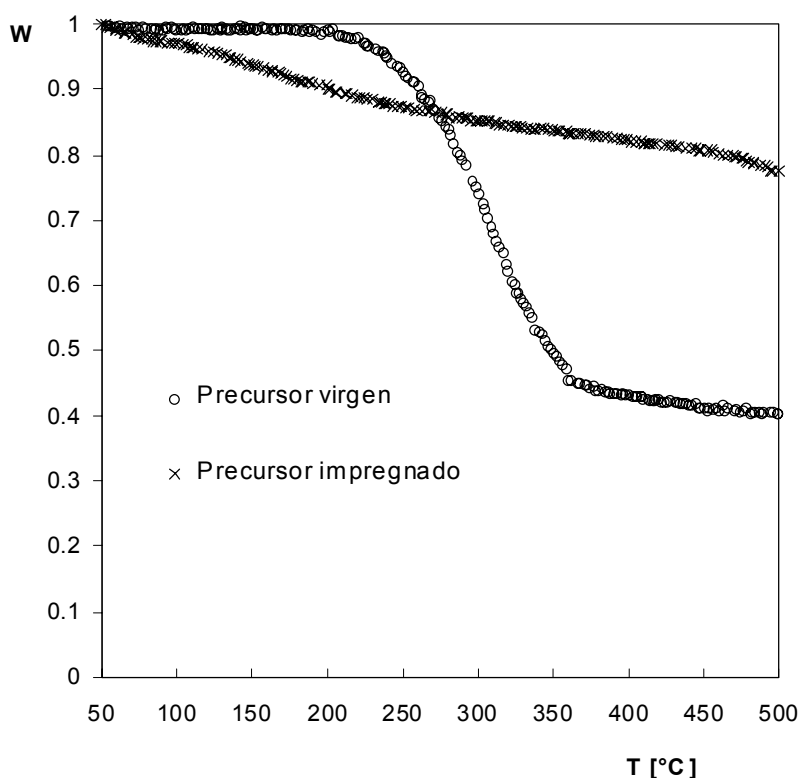


Figura 1. Curvas termogravimétricas para la degradación térmica de las muestras de *Arundo donax*, virgen e impregnada con  $H_3PO_4$ , bajo flujo de  $N_2$ . Condiciones de operación: masa de muestra = 10 mg; velocidad de calentamiento = 10  $^{\circ}C/min$ ; diámetro de partícula = 37 – 45  $\mu m$ ; caudal de  $N_2$  = 100  $cm^3/min$ .

A partir de la Figura 1 puede apreciarse que el comportamiento térmico del precursor virgen e impregnado es diferente. La degradación térmica de la caña virgen, atribuible a la descomposición de los principales biopolímeros constituyentes de su estructura (celulosa, hemicelulosa, lignina), comienza alrededor de los 250  $^{\circ}C$  y la principal pérdida de masa se produce en un intervalo estrecho de temperaturas (250 – 360  $^{\circ}C$ ). En cambio, la degradación del precursor impregnado procede en forma continua en todo el rango de temperaturas examinado. Asimismo, la fracción másica alcanzada en la degradación térmica de

este último ( $W = 0.77$ ) a la máxima temperatura ( $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), es mayor que la determinada para el precursor virgen ( $W = 0.40$ ).

En el caso del precursor impregnado, el  $\text{H}_3\text{PO}_4$  catalizaría las reacciones de hidrólisis de enlaces glicosídicos de la celulosa y hemicelulosa, y de clivaje de las uniones aril – éter de la lignina, conduciendo a la liberación de materiales volátiles a temperaturas inferiores ( $150 - 200\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) que para el precursor virgen. A temperaturas superiores a  $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ , predominarían las reacciones de entrecruzamiento y recombinación de los fragmentos biopoliméricos a través de enlaces ésteres – fosfato, sobre las de despolimerización (Solum et al., 1995; Jagtoyen y Derbyshire, 1998). En consecuencia, los compuestos de relativamente bajo peso molecular quedarían retenidos en la estructura, incrementándose el rendimiento del sólido remanente.

En la Figura 2 pueden observarse las isotermas de adsorción de  $\text{N}_2$  obtenidas para la caña y el carbón activado sintetizado. Se representa el volumen de  $\text{N}_2$  adsorbido por unidad de masa de muestra ( $V_{\text{ads}}$ ), en función de la presión relativa,  $p/p_o$ , siendo  $p$  la presión de equilibrio y  $p_o$ , la presión de saturación del adsorbato a la temperatura de trabajo ( $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ ).

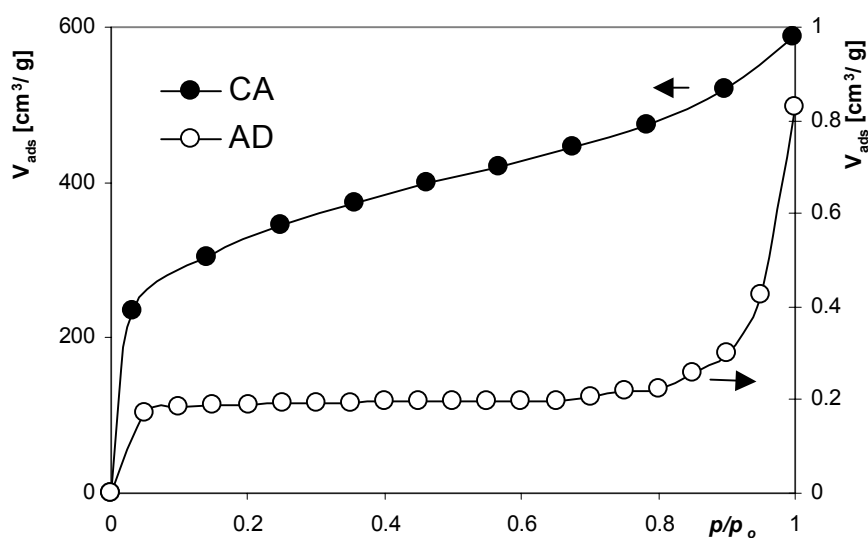


Figura 2. Isotermas de adsorción de  $\text{N}_2$  ( $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) para el precursor (AD) y el carbón activado preparado (CA).

Como puede advertirse en la Figura 2, el volumen de  $\text{N}_2$  adsorbido es significativamente superior para CA que para AD, en todo el rango de presiones relativas estudiado. Esto indica que el proceso de activación química con  $\text{H}_3\text{PO}_4$  promueve un considerable desarrollo de porosidad en el precursor, incrementando la capacidad de adsorción del carbón activado resultante.

Se aplicó el modelo de BET (Patrick, 1995) con el fin de ajustar las isotermas de adsorción y evaluar la superficie específica ( $S_{\text{BET}}$ ) de las muestras. El volumen total de poros ( $V_t$ ) se calculó a partir del volumen adsorbido a la máxima presión relativa ( $p/p_o = 0.99$ ). Los valores de  $S_{\text{BET}}$  y de  $V_t$  resultaron para el precursor de  $0.7\text{ m}^2/\text{g}$  y  $1 \times 10^{-3}\text{ cm}^3/\text{g}$ , respectivamente, en tanto que el carbón presentó valores de  $1116\text{ m}^2/\text{g}$  y  $0.9\text{ cm}^3/\text{g}$ , respectivamente, evidenciando una estructura porosa sumamente desarrollada.

Las fotografías obtenidas mediante microscopía SEM para la sección transversal del precursor y del carbón activado sintetizado se muestran en las Figuras 3 y 4, respectivamente.

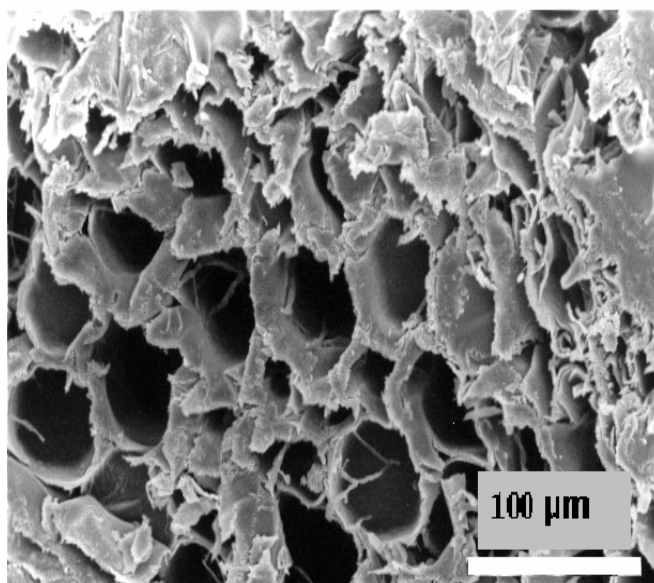


Figura 3. Micrografía SEM de la sección transversal de la caña *Arundo donax* (AD) empleada como precursor. Magnificación:  $\times 300$ .

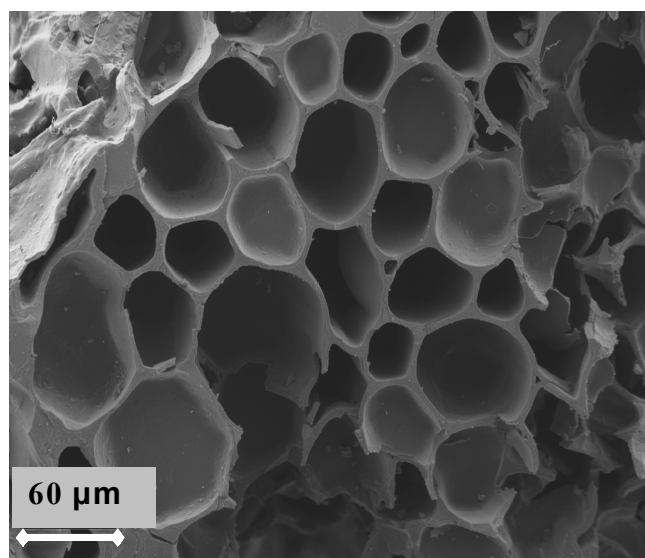


Figura 4. Micrografía SEM de la sección transversal del carbón activado preparado (CA). Magnificación:  $\times 300$ .

Comparando el aspecto de las muestras AD y CA, es posible inferir que, a pesar del proceso de activación, la morfología original del precursor se conserva. El arreglo direccional regular en el que se disponen los vasos leñosos del mismo (Figura 3) se mantiene prácticamente inalterado en el carbón activado (Figura 4), cuya apariencia se asemeja a la de un panal de abejas. La superficie de este último se presenta lisa, libre de depósitos y no manifiesta indicios de debilitamiento estructural.

## CONCLUSIONES

Se sintetizó carbón activado a partir de *Arundo donax*, un precursor lignocelulósico ampliamente disponible, perteneciente al grupo de plantaciones “energéticas”, mediante el proceso de activación química, empleando una solución de ácido fosfórico como agente activante y condiciones moderadas de operación.

Se encontró que el ácido fosfórico ejercería un efecto atenuante sobre la degradación de la caña impregnada a altas temperaturas ( $> 300\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), por lo que a pesar de la activación, la morfología del carbón activado obtenido resultó similar a la del precursor virgen. Asimismo, el agente activante promovería en el precursor transformaciones químicas y texturales que serían las responsables del desarrollo de porosidad en el carbón activado resultante. Este presentó un área específica de  $1116\text{ m}^2/\text{g}$ , un volumen total de poros de  $0.9\text{ cm}^3/\text{g}$  y un bajo contenido de fósforo residual ( $0.3\text{ }\%$ ).

Los resultados alcanzados sugieren que es posible el aprovechamiento de la caña *Arundo donax* para su conversión termoquímica en carbón activado de buena calidad, es decir, en un producto de amplia demanda y utilidad, particularmente en emprendimientos relacionados con la protección del medio ambiente.

## AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen el apoyo económico del CONICET, del FONCYT (ANPCYT) y la Universidad de Buenos Aires.

## REFERENCIAS

- Antal Jr. M.J., Allen S.G., Dai X., Shimizu B., Tam M.S., Gronli M. (2000). Attainment of the theoretical yield of carbon from biomass. *Ind. Eng. Chem. Res.* 39, 4024 - 4031.
- Bansode R.R., Losso J.N., Marshall W.E., Rao R.M., Portier R.J. (2003). Adsorption of volatile organic compounds by pecan shell - and almond shell - based granular activated carbons. *Bioresource Technology* 90, 175 - 184.
- Blanco Castro J., Bonelli P.R., Cerrella E.G., Cukierman A.L. (2000). Phosphoric acid activation of agricultural residues and bagasse from sugar cane: influence of the experimental conditions on adsorption characteristics of activated carbons. *Ind. Eng. Chem. Res.* 39, 4166 - 4172.
- Christou M.E. (2001). Giant Reed in Europe. *Proceedings of 1st World Conference on Biomass for Energy and Industry*, James & James (Science Publishers) Ltd.: London, U.K. 2, 2089 - 2097.
- Daifullah A.A., Girgis B.S. (2003). Impact of surface characteristics of activated carbon on adsorption of BTEX. *Colloid and Surfaces* 214, 181 - 193.
- Jagtoyen M., Derbyshire F. (1998). Activated carbons from yellow poplar and white oak by  $H_3PO_4$  activation. *Carbon* 36, 1085 - 1097.
- Lewandowski I., Scurlock J.M.O., Lindvall E., Christou M. (2003). The development and current status of perennial rhizomatous grasses as energy crops in the US and Europe. *Biomass and Bioenergy* 25, 335 - 361.
- Patrick J. W. (1995). Porosity in Carbons: Characterization and Applications. J. Wiley and Sons Inc.: London.
- Rodríguez Reinoso F. (2002). Production and application of activated carbon, en *Handbook of Porous Solids*, Wiley - VCH, 1766 - 1827.
- Solum M.S., Pugmire R.J., Jagtoyen M., Derbyshire F. (1995). Evolution of carbon structure in chemically activated wood. *Carbon* 33, 1247 - 1254.
- Toles C.A., Marshall W.E., Johns M.M. (1997). Granular activated carbons from nutshells for the uptake of metals and organic compounds. *Carbon* 35, 1407 - 1414.
- Toles C.A., Marshall W.E., Johns M.M. (1999). Surface functional groups on acid-activated nutshells carbons. *Carbon* 37, 1207 - 1214.

## ABSTRACT

Activated carbon from an easily available bioresource, *Arundo donax*, was prepared by chemical activation with phosphoric acid. Chemical and textural - morphological features of the precursor and the resulting activated carbon were comparatively examined. Besides, thermogravimetric analysis for the virgin and impregnated precursor was performed. Phosphoric acid promotes chemical and textural transformations in the precursor, that lead to porosity development. The activated carbon showed specific surface area of 1116 m<sup>2</sup>/ g, a total pore volume of 0.9 cm<sup>3</sup>/ g and a low content of residual phosphorus (0.3 %). On the other hand, the activated carbon showed a similar morphology to the precursor, likely because the acid exerts a protective effect on the degradation of the impregnated precursor at high temperatures. The results indicate that thermochemical conversion of *Arundo donax* into activated carbons with good surface properties is viable.

**Keywords:** lignocellulosic resource; chemical activation; phosphoric acid; activated carbon; porosity.